

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.02
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 07.11.2023 г. № 10

О присуждении Стрекаловой Анне Алексеевне (гражданке Российской Федерации) учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Медьсодержащие катализаторы для селективного гидрирования непредельных соединений и сложных эфиров» по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ принята к защите 28 августа 2023 г., протокол № 05, диссертационным советом 24.1.092.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). Диссертационный совет создан в соответствии с приказом ВАК №105/нк от 11.04.2012 (о создании совета) и № 516 от 26 мая 2017 года (о внесении изменений в составы советов). Состав диссертационного совета Д 002.222.02 утвержден в количестве 22 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России № 59 от 25.02.2009 г. Переименован в 24.01.092.02 в соответствии с номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, утвержденной приказом № 118 от 24 февраля 2021 года.

Соискатель Стрекалова Анна Алексеевна 1994 года рождения. В 2018 г окончила магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА-Российский

технологический университет» г. Москва по специальности 18.04.01 Химическая технология, диплом магистра № 107731 0102082. В 2023 г окончила аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» г. Москва, диплом № 107704 0412401. В настоящее время работает инженером-исследователем в лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 ФГБУН Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией №14 Кустов Леонид Модестович, федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Официальные оппоненты:

Михаленко Ирина Ивановна, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы;

Акопян Аргам Виликович, доктор химических наук, доцент кафедры химии нефти и органического катализа Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова» дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), г. Тверь, в своем

положительном заключении, подписанном деканом химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», д.т.н., профессором Косивцовым Ю.Ю. и профессором кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», д.х.н., доцент Долуды В.Ю. (диссертационная работа и отзыв рассмотрены и обсуждены на заседании кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» 10 октября 2023 года (протокол №2)) **указали,** что диссертационная работа Стрекаловой Анны Алексеевны выполнена на актуальную тему, является завершённой научно-квалификационной работой, по критериям научной новизны, практической значимости полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Соискатель имеет **14 опубликованных работ по теме диссертации,** из которых **7 статей** – в изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science (из них 4 – в журналах с индексом научного цитирования Q1, 1 – с индексом научного цитирования Q2) и получен 1 патент.

В диссертационной работе отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Strekalova A.A.**; Shesterkina A.A.; Kustov L. M. Recent progress in hydrogenation of esters on heterogeneous bimetallic catalysts // *Catalysis Science and Technology*. – 2021. – V. 11. – P. 7229-7238.
2. Shesterkina A.A.; **Strekalova A.A.**; Shuvalova E.V.; Kapustin G.I.; Tkachenko O.P.; Kustov L.M. CuO-Fe₂O₃ Nanoparticles Supported on SiO₂ and Al₂O₃ for Selective Hydrogenation of 2-Methyl-3-Butyn-2-ol // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 625.
3. Shesterkina A.A.; Shuvalova E.V.; **Strekalova A.A.**; Tkachenko O.P.; Kustov L.M. Influence of the electronic state of the metals in Cu-Pt/SiO₂ catalysts on the catalytic properties in selective hydrogenation of the C≡C bond // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2021. – V. 96. – P. 3436-3441.
4. **Strekalova A. A.**; Shesterkina A. A.; Shuvalova E. V.; Correia C. R. D.; Boqing Xu; Xuezhi Duan; Yanhui Yang; Kustov L.M. Hydrogenation of 3-Methyl-3-buten-1-yl Acetate to Alcohols in the Presence of Bimetallic Cu-Pt Catalysts // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – V. 58. – P. 720-723.
5. Shesterkina A.A.; **Strekalova A.A.**; Shuvalova E.V.; Kapustin G.I.; Tkachenko O.P.; Kustov L.M. Catalytic synthesis of isoprenol from fatty acid ester over bimetallic Cu-Fe catalysts // *Mendeleev Communications*. – 2022. – V. 32. – P. 672-674.
6. Shesterkina A.A.; Vikanova K.V.; Kostyukhin E. M.; **Strekalova A.A.**; Shuvalova E.V.; Kapustin G.I.; Tapio Salmi. Microwave Synthesis of Copper Phyllosilicates as Effective Catalysts for Hydrogenation of C≡C Bonds // *Molecules*. – 2022. – V 27. – P. 988.
7. **Strekalova A.A.**; Shesterkina A.A.; Kustov A.L.; Kustov L.M. Recent Studies on the Application of Microwave-Assisted Method for the Preparation of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation Processes // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023.- Vol. 24.- P. 8272.
8. Патент РФ 2022125134, 26.09.2022. Биметаллический катализатор для жидкофазного селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов и

способ его получения. // Патент России № 2786218. 19.12.2022 Бюл. № 35. / Шестеркина А.А.; Стрекалова А.А.; Кустов А.Л.; Кустов Л.М.

На автореферат поступило **6 положительных отзывов.**

В них отмечены актуальность, новизна и практическая значимость диссертационной работы. Отзывы прислали: 1) д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии Брук Л.Г. (федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет»); 2) к.т.н. «Нефтехимия», доцент, руководитель направления Центра физико-химических исследований Акционерного общества «Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт имени академика А.П. Крылова (АО «ВНИИнефть») Егорова Е.В.; 3) к.х.н., заведующий научно-исследовательской лабораторией пористых материалов и сорбции Мамонтов Г.В., Химический факультет (федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»); 4) к.х.н., доцент, старший научный сотрудник Центра новых химических технологий Степанова Л.Н. и д.х.н., доцент, директор Центра новых химических технологий Лавренов А.В. (Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук») г. Омск; 5) к.х.н., ведущий научный сотрудник Отдела тонкого органического синтеза Симакова И.Л. (Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук») г. Новосибирск; 6) к.х.н., научный сотрудник Лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза Кузнецов П.С. (Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового

Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертационной работы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их компетентностью в области кинетики и катализа, наличием значительного количества публикаций по данной тематике; **ведущей организации** – широкой известностью своими научными достижениями в области гетерогенного катализа и физической химии.

В дискуссии приняли участие:

д.х.н. О.Л. Елисеев (заведующий лабораторией каталитических реакций оксидов углерода № 40), д.х.н., проф. Чернавский Петр Александрович (ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах № 15), д.х.н. Коган Виктор Миронович (заведующий лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями № 38), д.х.н. В.И. Исаева (ведущий научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14), д.х.н. В.И. Богдан (заведующий лабораторией гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах № 15), д.х.н. М.Д. Веденяпина (заведующая группой жидкофазных каталитических и электрокаталитических процессов № 34), д.х.н. А.М. Сахаров (заведующий лабораторией химии полимеров № 16), д.х.н., проф. А.А. Грейш (ведущий научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14)

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны:

- методики синтеза серии эффективных моно- и биметаллических катализаторов (Pt-Cu, Fe-Cu), нанесенных на различные носители (SiO_2 и Al_2O_3);
- новые эффективные гетерогенные катализаторы $1\%\text{Pt}-1\%\text{Cu}/\text{SiO}_2$, синтезированные методом последовательной пропитки, обладают высокой активностью и с высокой селективностью по стиролу в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена в мягких условиях;

установлено:

- что условия термической обработки и метод приготовления катализаторов влияют на морфологию и фазовый состав нанесенных медьсодержащих катализаторов;
- что морфология и фазовое состояние нанесенных металлов зависит от метода синтеза и условий термической обработки образцов;

показано, что наиболее эффективны биметаллический катализатор $1\%\text{Pt}-1\%\text{Cu}/\text{SiO}_2$ приготовленный методом последовательной пропитки имеет место сильное контактное взаимодействие между Pt^0 , Pt^σ и Cu^+ в активной фазе, что обеспечивает высокую селективность образования стирола до 82% при практически полной конверсии исходного субстрата - фенилацетилена;

обнаружен синергизм взаимодействия оксида железа Fe_2O_3 и меди $\text{Cu}^{\delta+}$ в биметаллическом образце $5\%\text{Fe}-5\%\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$;

исследованы новые эффективные медь-платиновые и железо-медные катализаторы гидрирования диметилноксала в этиленгликоль, которые позволили обеспечить высокую селективность процесса (до 99%) при высокой степени конверсии исходного ДМО (80-100%);

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Установлена корреляция активности и селективности полученных Pt-Cu/SiO₂, Fe-Cu/Al₂O₃ катализаторов в реакциях селективного гидрирования фенилацетилена и изопренилацетата со степенью взаимодействия между Pt-Cu или Fe-Cu, которая, в свою очередь, обусловлена методом синтеза

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ);
- температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-Н₂);
- рентгенофазовый анализ (РФА);
- инфракрасная спектроскопия диффузного отражения (ИКСДО-СО);
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Изложены условия оптимизации синтезов широкого ряда высокоактивных медьсодержащих катализаторов для селективного гидрирования тройных связей и непредельных соединений.

Изучена взаимосвязь между каталитическими показателями и физико-химическими характеристиками моно- и биметаллических систем.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработаны и внедрены** в лабораторную практику методики синтеза моно- и биметаллических медьсодержащих катализаторов;
- **определены** перспективы использования полученных медьсодержащих катализаторов в реакции селективного гидрирования органических соединений;
- **синтезирован** эффективный биметаллический железо-медный нанесенный катализатор для конверсии изопренилацетата с селективностью 89%;
- **представлены** новые гетерогенно-каталитические системы на основе нанесенных наночастиц оксидов меди для селективного гидрирования фенилацетилена молекулярным водородом в мягких условиях реакции.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании методом газожидкостной хроматографии. Синтезированные медьсодержащие

методом газожидкостной хроматографии. Синтезированные медьсодержащие катализаторы были исследованы с использованием комплекса современных физико-химических методов: РФА, РФЭС, ТПВ-Н₂, ИКСДО-СО и ПЭМ.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по физико-химическому исследованию катализаторов.

Идея базируется на комплексном анализе и систематизации имеющихся в научной литературе данных по синтезу медьсодержащих катализаторов и методах повышения их каталитических свойств в реакциях селективного гидрирования тройных связей и сложных эфиров. Для поиска литературы были использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), полные тексты статей.

Использовано сравнение данных по активности в гидрировании непредельных соединений с использованием моно- и биметаллических медьсодержащих систем, полученных в диссертационной работе, и результатов, опубликованных ранее в литературе.

Установлено, что полученные в работе моно- и биметаллические медьсодержащие катализаторы - Cu/SiO₂, Cu/□-Al₂O₃, Pt-Cu/SiO₂, Pt-Cu/□-Al₂O₃, Fe-Cu/□-Al₂O₃, Fe-Cu/SiO₂ проявили высокую активность и селективность в реакциях жидкофазного гидрирования изопренилацетата в изопренол, превращении фенилацетилена с образованием стирола, и заметно превосходят в этом отношении катализаторы, ранее исследованные в превращении этих субстратов.

Использованы современные методики сбора и обработки информации.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по синтезу и применению медьсодержащих

катализаторов в реакциях селективного гидрирования непредельных соединений и сложных эфиров.

Соискатель принимала участие в постановке цели и планировании исследования, самостоятельно синтезировала образцы катализаторов, проводила каталитические тесты, обрабатывала полученные результаты, принимала участие в интерпретации полученных данных физико-химических методов анализа, представляла полученные результаты в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях. Автором были также подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных журналах.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследований, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов.

Опубликованные работы и автореферат полностью отражают основное содержание работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая важное значение для современного катализа, а именно: разработана медьсодержащая каталитическая система для процессов селективного гидрирования ацетиленовых соединений до соответствующих алкенов и конверсии сложных эфиров до соответствующих спиртов в мягких условиях проведения процесса.

Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и диссертационный совет принял решение присудить **Стрекаловой Анне Алексеевне** учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 14, против присуждения учёной степени 1, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета д.х.н., проф.

А.Ю. Стахеев

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.

07 ноября 2023 г.

Е.А. Редина

Подписи А.Ю. Стахеева и Е.А.Рединой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец